

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

<p>88-217703/31 A89 E19 G08 S06 KAOS 19.12.86          KAO CORP *J6 3155-156-A          19.12.86-JP-303164 (28.06.88) G03g-09/08          Mfg. toner for electrostatic latent image - by suspension polymerisation, in aq. solvent, using hardly soluble phosphate and sulpho:succinic acid di:ester salts as suspension agent          C88-097453</p>	<p>A(8-S5, 10-B5, 12-L5C2) E(10-A9B2, 31-K5) G(6-G5)</p>
<p>Charge controlling agent, and colouring agent are dispersed in at least one polymerisable monomer, and suspension polymers is performed in water as solvent using phosphate sparingly soluble in water; and one or more sulphosuccinic acid diester salt of formula (I) to (IV) as suspension agent.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="131 829 446 934"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COO}-(\text{AO})_n\text{R}_1 \\   \\ \text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OR}_2 \\   \\ \text{SO}_3\text{M}_{1/m} \quad \text{OH} \end{array} \quad (I)</math> </div> <div data-bbox="511 829 820 955"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OR}_2 \\   \quad \quad \quad \text{OH} \\ \text{CHCOO}-(\text{AO})_n\text{R}_1 \\   \\ \text{SO}_3\text{M}_{1/m} \end{array} \quad (II)</math> </div> </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="836 577 1128 682"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COO}-(\text{AO})_n\text{R}_1 \\   \\ \text{CH-COOR}_2 \\   \\ \text{SO}_3\text{M}_{1/m} \end{array} \quad (III)</math> </div> <div data-bbox="1161 577 1485 682"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOR}_2 \\   \\ \text{CHCOO}-(\text{AO})_n\text{R}_1 \\   \\ \text{SO}_3\text{M}_{1/m} \end{array} \quad (IV)</math> </div> </div> <p> <math>\text{R}_1</math> = 1-36C opt. branched alkyl, alkenyl, cycloalkyl, phenyl or 1-24C alkyl-contg. alkylphenyl;  <math>\text{R}_2</math> = aryl, metharyl, or 1-12C alkyl gp.;  <math>\text{A}</math> = 2-4C alkylene gp.;  <math>n</math> = 0-100;  <math>\text{M}</math> = monovalent or divalent cation; and  <math>m</math> = ion value of <math>\text{M}</math>  <math>\text{N.B.}</math> <math>n = 1-100</math> when <math>\text{R}_1</math> is satd.         </p> <p><b>USE/ADVANTAGE</b>          The quantity of dispersing agent can be decreased, and stability in dispersion and suspension polymers. can be improved. (9ppW46MJDwgNo0/0).</p>

J63155156-A

© 1988 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
 US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101  
 Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-155156

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月28日

G 03 G 9/08

3 8 4

7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナーの製造方法

⑯ 特 願 昭61-303164

⑰ 出 願 昭61(1986)12月19日

⑱ 発 明 者 大 谷 庄 治 大阪府泉南郡阪南町鳥取1174  
⑲ 発 明 者 竹 村 一 成 和歌山県和歌山市西浜1450  
⑳ 発 明 者 佐 藤 幸 哉 和歌山県和歌山市西浜1130  
㉑ 発 明 者 津 嵩 力 雄 和歌山県和歌山市秋葉町4-21  
㉒ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
㉓ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨

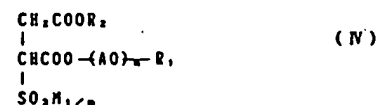
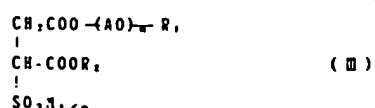
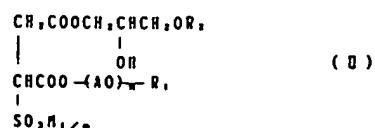
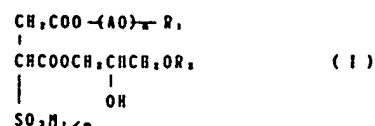
## 明 細 書

### 1. 発明の名称

静電荷像現像用トナーの製造方法

### 2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも1種の重合性単体中に帯電制  
御剤、着色剤を分散した後、水性媒体中で懸  
濁重合するに際して、懸濁剤として水溶性  
のリン酸塩と、下記一般式 (I)、(II)、  
(III) 又は (IV)



(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1~36の直鎖または分岐  
のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキ  
ル基、フェニル基又は炭素数1~24のアルキ  
ル基を有するアルキルフェニル基を、R<sub>2</sub>はア  
リル基、メタリル基又は炭素数1~12のアル  
キル基を、Aは炭素数2~4のアルキレン基  
を示し、nは0でないし100の正の数を示し、  
M<sub>1</sub>は1価または2価の陽イオンを、N<sub>2</sub>はnの  
イオン価を示す。)

で変わされるスルホコハク酸ジエステル塩の  
1種または2種以上の存在下で懸濁重合する  
ことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製  
造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真法、静電記録法及び静電印  
刷法において静電荷像を現像するための乾式ト

ナー及びその製造方法に関する。

(従来の技術及び問題点)

着色剤と樹脂を主成分とする乾式トナーを用いる現像方法としては、

(1) 乾式トナーをトナーより大きい粒径のキャリアーと混合し摩擦帯電によりトナーに静電潜像の電荷とは逆極性の電荷を与え、トナーとキャリアーの混合物である現像剤を静電潜像と接触させ静電潜像を現像する二成分現像剤

(2) 磁性体を含有したトナーを静電潜像と接触又は近接させて現像する一成分現像剤がある。

従来、これらのトナーを得るために、熱可塑性樹脂を溶融し、これに染料、顔料等の着色剤、必要により磁性体、摩擦帯電制御剤、オフセット防止剤、潤滑剤等を加え十分に混合した後、冷却固化し、これを微粉碎した後所要の粒径を得るための分級を行う方法が実施されていた。

しかしながら、上述した方法には種々の欠点

が存在する。第1には樹脂製造のための重合装置、混練のための装置、粉碎機、分級機等の多くの工程に伴う装置が必要であり、工程数も多くエネルギー消費も大きい事がコストが高くなる原因となっている。第2には混練工程で均一な混合体を得難いことで、特に均一に分散させる為の条件が微妙であることが挙げられる。第3には粉碎工程においては鮮明なカブリのない画像を得るための適切な微粉体粒子径範囲のものが得られるわけではなく、微粉と粗粉が副産して分級して除去しなければならないなどの工程の複雑さ、希望粒径範囲を得る収率の悪さなどコストアップにつながる欠点が存在する。第4に得られた生成粉体は粉碎により不定形の形状を有し、微粉体の流動性の悪さ、摩擦帯電を行う際に攪拌による両粉碎で生ずる微粉が原因となる画像のカブリが挙げられる。

これに対して、特公昭36-10231号、特公昭47-518305号、特公昭51-14895号等の公報には、懸濁重合法によるトナーの製造方法が記載され

ている。この懸濁重合法は、粉碎を必要とせず、製造工程も簡略化され、前述の欠点を改良したものである。

懸濁重合法は一般に、重合性単量体中に着色剤等を含有せしめて成るトナー組成物を、水性媒体中に懸濁させ重合せしめる方法であり、トナー組成物の安定分散状態を得るために、通常、分散媒中に分散安定剤を存在せしめる。

具体的に説明すると、分散安定化法には大きく分けて2通りあり、1つは例えばポリビニルアルコールやゼラチン等の水溶性高分子物質を分散媒中に溶解させる方法である。この方法によれば、比較的容易にしかも十分な分散安定化効果が得られるが、当該水溶性高分子物質が生成する重合体組成物の粒子表面に強固に吸着或いはグラフト化し、いわゆるカプセル化された形となって、重合後は水洗を重ねても完全に除去することは困難である。従ってこの方法により得られるトナーはその残存分散剤の電気伝導度或いは吸着性のためにトナーに必要とされる

帯電特性が得難く、良好な性能が得にくいという欠点がある。

もう1つは難水溶性無機化合物を分散媒中に懸濁させる方法である。この方法では重合後の酸洗浄を十分に行うことにより、難水溶性無機化合物をほとんど除去することができ、トナーに必要な帯電特性が比較的容易に得られる。しかしながら、この方法においては分散安定化は単量体組成や重合条件等に微妙に影響され、また少量の難水溶性無機化合物では分散安定化は困難である。

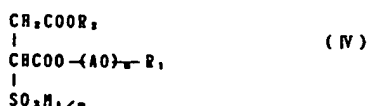
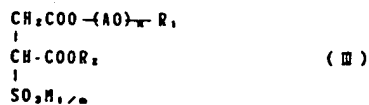
従って通常はこれらの無機化合物を有効に働かせるために、例えばオレイン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩などのアニオン活性剤が併用される。これらの懸濁剤を適宜に選び、適切な濃度で水に加え、攪拌を行うことにより、比較的良

好なば状重合体を得ることが可能であるが、実際には廃液処理や釜付着等を考慮すれば、さらに無機塩の量が少なく、かつまた分散及び重合安定性が優れていることが望ましい。またこの方法により得られる微粒子は、トナーに適する平均粒径よりも大きく、かつまたその粒度分布はかなり広いのが通常である。従ってこの方法により得られた微粒子をそのままトナーとして使用すると、現像性、転写性、耐刷性等に支障をきたすため何らかの分級手段を必要とするのが現状であった。

本発明の目的は、親水溶性リン酸塩を分散剤として懸濁重合法によりトナーを得る方法において、分散剤の量を低減し、かつ懸濁重合時の分散安定性、重合安定性を改良することにある。

本発明の他の目的は、親水溶性リン酸塩存在下に懸濁重合して得られる微粒子が、トナーに適した平均粒径を有するようにし、かつ粒径分布を改良することにある。

(問題点を解決するための手段)



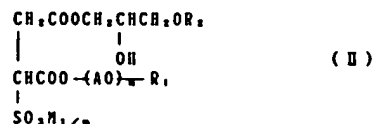
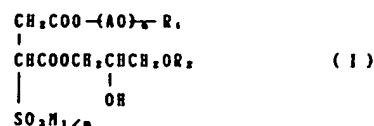
(式中、 $\text{R}_1$ は炭素数1~36の直鎖または分岐のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、フェニル基又は炭素数1~24のアルキル基を有するアルキルフェニル基を、 $\text{R}_2$ はアリル基、メタリル基又は炭素数1~12のアルキル基を、 $\text{A}$ は炭素数2~4のアルキレン基を示し、 $\text{a}$ は0ないし100の正の数を示し、 $\text{M}$ は1価または2価の陽イオンを、 $\text{a}$ は $\text{M}$ のイオン価を示す。)で表わされるスルホコハク酸ジエステル塩の1種又は2種以上の存在下に懸濁重合することを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法に係わるものである。

本発明のトナーは、まずカーボンブラック等の着色剤と、帯電制御剤、その他必要なトナー

本発明者らは、上述の欠点を改良するために、鋭意研究を重ねた結果、重合性単量体を、水性媒体中で分散安定剤として親水溶性のリン酸塩と特定のスルホコハク酸ジエステル塩を用いて懸濁重合することにより、用いる分散剤量を低減し、重合時の分散・重合安定性を改良することができ、またトナーに適した平均粒径を有する粒度分布の狭い重合体が見出され、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、少なくとも1種の重合性単量体中に帯電制御剤、着色剤を分散した後、水性媒体中で懸濁重合するに際して、懸濁剤として親水溶性のリン酸塩と、下記一般式(I)、

(II)、(III)又は(IV)



特性改良剤を重合性単量体中に混合分散せしめ、これを油相とし、親水溶性のリン酸塩と上記一般式(I)~(IV)で示されるスルホコハク酸ジエステル塩の1種または2種以上とを均一に溶解した水相に上記油相を加えて、ホモミキサー、ホモジナイザー等の分散手段により5~30 $\mu\text{m}$ に分散する。油相と水相との重量比は1:1~1:20の範囲で、重合中粒子の合一が起こらない範囲で設定される。油相を水相中に均一分散した分散液を攪拌装置、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した重合反応槽に移し、重合開始剤の分解する温度(50~90 $^{\circ}\text{C}$ )に昇温し、窒素雰囲気下に重合を行わせる。

重合完了後は、塩酸を加えてリン酸塩を消失させた後、遠心して水相を除き、水洗後、吸着乾燥、真空乾燥等の手段で水分を除きトナーが製造される。

本発明において、親水溶性のリン酸塩としては、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、リン酸マグネシウム等が挙げられるが、特にリン酸

カルシウムが好ましい。

ここでいうリン酸カルシウムとは、主に第3リン酸カルシウム ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) を指すが、このものは例えば塩化カルシウムと第3リン酸ナトリウムの反応により沈澱として合成することができる。また、カルシウムを若干過剰に用いてヒドロキシアパタイト ( $n\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) として生成させ、懸濁作用を向上させることも可能である。従ってここで言うリン酸カルシウムは上記ヒドロキシアパタイトをも含めた広義のリン酸カルシウム塩である。

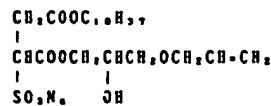
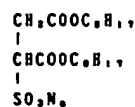
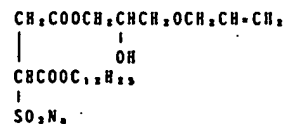
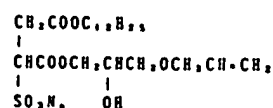
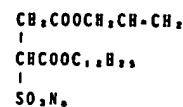
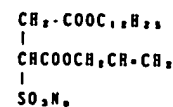
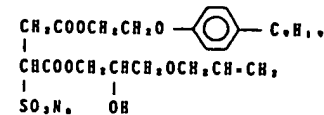
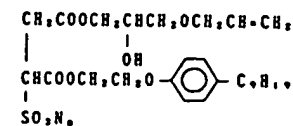
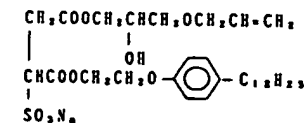
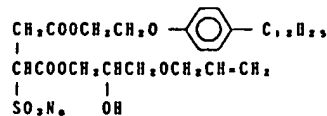
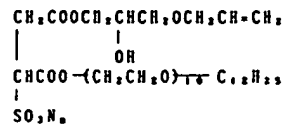
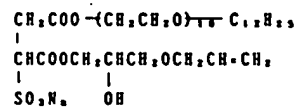
またリン酸カルシウム等のリン酸塩はその粒子が小さい程懸濁効果が増大し、再現性も良好になる。本発明で用いる難水溶性のリン酸塩は一次粒子が0.01~3 $\mu$ の範囲のものである。

本発明において、難水溶性のリン酸塩は油相に対して、0.1~30重量%の範囲、好ましくは0.5~15重量%の範囲で用いられる。

また前記一般式(1)~(IV)において、 $R_1$ としては2-エチルヘキシル、ラウリル、ミリ

ステル、ステアリル等のアルキル基、オレイル等のアルケニル基、シクロアルキル基、フェニル基、オクチルフェニル、ノニルフェニル、ラウリルフェニルなどのアルキルフェニル基等を挙げることができる。 $R_2$ としては、アリル基、メタリル基、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基を挙げることができる。

具体的には、以下に示す化合物等が挙げられる。



これらスルホコハク酸ジエステル塩は、難水溶性のリン酸塩に対して0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲で用いられる。またこれらは2種以上混合して用いても良い。

本発明に用いられる帯電制御剤は、正帯電性のもの或いは負帯電性のものいずれでも、公知のものを通常使用される量において用いてよい。例えばアゾ系顔料のような負帯電性の帯電制御剤を用いた場合は、負帯電性トナーが、またニグロシンのような正帯電性のものを用いれば、正帯電性トナーが得られ、必要に応じて使

いわけることができる。

本発明に用いられる着色剤としては、黒色トナーの場合サーマルブラック法、アセチレンブラック法、チャンネルブラック法、ファーネスブラック法、ランプブラック法等により製造される各種のカーボンブラック、カラートナーの場合、銅フタロシアニン、モノアゾ系顔料(C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Orange 36, C.I. Pigment Red 22)、ジスアゾ系顔料(C.I. Pigment Yellow 83)、アントラキノン系顔料(C.I. Pigment Blue 60)、ジスアゾ系染料(Solvent Red 19)、ローダミン系染料(Solvent Red 49)等が挙げられる。

本発明に用いられる重合性単量体としては、重合可能な炭素数3～25の単量体を使用でき、例えば、スチレン、p-クロルスチレン、p-メチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、n-

2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、オルソクロル過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイルが挙げられる。これらは重合性単量体に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%用いられる。

又、本発明のトナーは、いわゆる離型剤として知られている低分子量オレフィン重合体をオフセット防止、流動性改良、定着性の改良などの目的で含有することができる。

この低分子量オレフィン重合体は、本発明に用いる着色剤と共に単量体の重合中に存在させておくことが好ましい。

本発明のトナーに使用される低分子量オレフィン重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニルコポリマー、塩素化ポリエチレンワックス、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ブタジエン系ゴム、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ロジン変性樹脂、シリコンオイル、シリコンワックスなどが挙げられる。

オクチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノメチルメタクリレート、アクリロニトリル、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなどが単独或いは混合して用いられる。

更に、本発明においては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどの多官能性モノマーを架橋剤として上記モノマーに加えることにより、さらに耐久性の優れたトナーが製造できる。多官能性モノマーの含有量はモノマーに対して0.05～20重量%、好ましくは0.5～5重量%が良い。

重合開始剤としては、一般に用いられる油溶性の過酸化物系或いはアゾ系開始剤が利用できる。例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,

上記の低分子量オレフィン重合体の使用量はトナーの樹脂成分100重量部当たり1～20重量部、好ましくは3～15重量部であり、1重量部以下では十分なオフセット防止効果を有しない場合があり、また20重量部以上では重合中ゲル化することがあるので好ましくない。

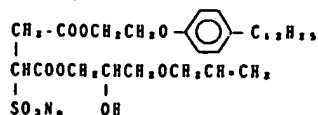
本発明のトナーを用いて、例えば電子写真法により画像を形成するにはセレン感光体、又は酸化亜鉛、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、硫セレン化カドミウム、酸化鉛、硫化水銀等の無機光導電性材料を結着剤樹脂中に分散含有せしめた感光層を導電性支持体上に設けた感光体、又はアントラセン、ポリビニルカルbazol等の有機光導電性材料を必要に応じて結着剤樹脂中に含有せしめた感光層を導電性支持体上に設けた感光体を用いられる。かかる感光体の感光層表面に、例えばコロトロン又はスコロトロン帯電器を用いてコロナ放電により全面帯電を行い、次いでこれに光等により画像の露光を施して静電画像を形成する。次いでこの静電

画像を、例えばカスケード法又は磁気ブラシ法により、例えば本発明のトナーと硝子玉又は鉄粉キャリアーとの混合体からなる現像剤で現像してトナー像を形成する。このトナー像は、例えばコロナ放電下に転写紙と圧着されて転写紙上に転写される。この転写紙上に転写されたトナー像は離型性を有するフッ素系樹脂又はシリコーンゴムで被覆された熱ロール定着器により加熱定着される。

#### (発明の効果)

以上、詳細に説明した通り、静電画像現像用トナーを懸濁重合で製造するに際して、本発明では重合性単量体中に帯電制御剤、着色剤を分散せしめ、これを親水溶性のリン酸塩と特定の分散安定剤の共存下で懸濁重合させることにより、その分散・重合安定性を改良でき、その結果使用するリン酸塩の量を低減しても、凝集物の量を低く抑えることができた。更にこの方法によってトナーに適した平均粒径を有し、かつ粒径分布の適したトナーを得ることができた。

に加え、TKホモミキサー（特殊機化工業製）にて3000rpmで3分間攪拌した。



この懸濁液をセバラブルフラスコ中、通常の攪拌機にて100 rpmの攪拌速度で窒素雰囲気下、75℃、8時間重合反応を行わせた。

重合終了後、100メッシュの金属網に通したところ凝集物は油相に対して0.15%と少なかった。また、塩酸洗浄、水洗を行った後、40℃にて減圧乾燥機で一晩乾燥させた。得られたトナーの粒径及び粒径分布はコールターカウンターで測定し、表1に示した通り適正なものであった。

このトナー5部に対しキャリアー鉄粉（O.N. スチュアート社製CB-100）95部を混合し、ブローオフ帯電量測定装置で帯電量を測定したところ、 $-16.7\mu\text{C/g}$ であった。

又、リコーFT4060にて画像出しを行ったところ、

従って本発明によれば、懸濁重合法によりトナーを製造するという簡便さをそのまま生かし、現像性、転写性、耐刷性に優れたトナーが得られる製造方法を提供することができた。

#### (実施例)

本発明の実施例を下記に示すが、これにより本発明が限定されるものではない。尚、例中の部は重量部である。

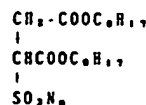
#### 実施例1

スチレン85部、 $\alpha$ -ブチルアクリレート15部、カーボンブラック（三菱化成製、#44）6部、低分子量ポリエチレン（三井石油化学工業製、三井ハイワックス210P）2部、帯電制御剤（保土ヶ谷化学製、アイゼンスピロンブラックTRH）1.5部の混合物をボールミルで10時間分散した。この分散液に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1部を溶解した後、粒径0.5~1.3 $\mu$ の第3リン酸カルシウム3.5部、及び次式で表わされるスルホコハク酸ジエステル塩（ラテムルS-120PA、花王製）0.15部の水溶液350部

ろ、カブリのない鮮明な画像が得られた。更に一万枚複写後も帯電量はほとんど変化がなく、またカブリの発生も認められず、初期画質と変わらない高品位の画像が得られた。また転写効率は平均83~87%と良好であった。

#### 実施例2

実施例1において、ラテムルS-120PAを、次式



で表わされるベレックスOT-P（花王製）に代える以外は、実施例1と同様にして懸濁重合及び塩酸洗浄、水洗を行い、トナー粒子を得た。凝集物は油相に対して0.21%と少なかった。

得られたトナーの粒径及び粒径分布は表1に示した。

このトナーを用いて実施例1と同様に現像剤を調製し、帯電量を測定したところ、 $-18.5\mu\text{C/g}$ であった。

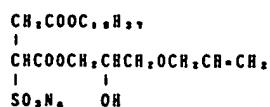


又、リコーFT4060で画像出しを行ったが、やはりカブリのない鮮明な画像が得られた。更に3万枚まで耐刷テストを行ったが画質は初期画質とほとんど変わらず、また帯電量もほとんど変化がなかった。

更に転写効率は平均84%と良好であった。

#### 実施例3

実施例1において、分散剤として粒径0.1～0.5μmのヒドロキシアパタイト(3Ca<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・Ca(OH)<sub>2</sub>)3部及び次式



で表わされるラテムルS180(花王製)を用いる以外は、実施例1と同様にして懸濁重合後、塩酸洗浄、水洗を行い、トナー粒子を得た。凝集物は油相に対して0.08%と少なかった。

得られたトナーの粒径及び粒径分布は表1に示した。

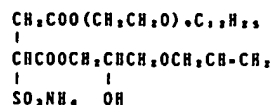
このトナーを用いて実施例1と同様に現像剤

を調製し、帯電量を測定したところ、-16.2μC/gであった。

又、リコーFT4060で3万枚まで耐刷テストを行ったが、初期画質とほとんど変わらないカブリのない鮮明なものであった。

#### 実施例4

実施例1において、分散剤として粒径0.1～0.5μmのヒドロキシアパタイト(3Ca<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・Ca(OH)<sub>2</sub>)3部及び次式



で表わされるスルホコハク酸ジエステル塩を用いる以外は、実施例1と同様にして懸濁重合後、塩酸洗浄、水洗を行い、トナー粒子を得た。凝集物は油相に対して0.23%と少なかった。

得られたトナーの粒径及び粒径分布は表1に示した。

表 1

	凝集物 (油相に対する%)	平均粒径 (μ)	粒径分布(体積%)	
			5μ以下	25μ以上
実施例1	0.15	11.5	0.8	0.1
実施例2	0.21	10.4	0.3	0.0
実施例3	0.08	10.8	0.3	0.2
実施例4	0.23	11.2	0.5	0.4

#### 比較例1

実施例1において、ラテムルS-120PAをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムに代える以外は実施例1と同様にして懸濁重合した後、塩酸洗浄、水洗を行いトナー粒子を得た。凝集物は油相に対して8.8%と多いものであった。また、コールターカウンターで粒径及び粒径分布を測定した結果、平均粒径は16.5μmとトナーの適正よりも大きく、また5μm以下の粒子が1.4体積%、25μm以上が8.5体積%と分布も広がった。

このトナーを用いて、実施例1と同様にして

現像剤を調製し、帯電量を測定したところ、-10.3μC/gであった。

又、リコーFT4060で画像出しを行ったところ、鮮明さに欠け、また画像濃度が濃すぎるといふ現象があった。更にカブリも認められた。

さらに1000枚複写したところ帯電量は7.6μC/gまで低下した。転写効率は35～45%と非常に悪く、トナー消費量も90～110mg/枚と多かった。

#### 比較例2

実施例1において、ラテムルS-120PAをオレイン酸ナトリウムに代える以外は実施例1と同様にして懸濁重合を行った。しかし懸濁粒子の大部分が凝集し、攪拌羽根や反応器壁に付着した。

#### 比較例3

実施例1において、ラテムルS-120PAをβ-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩(花王製、デモールN)に代える以外は実施例1と同様にして懸濁重合した。凝集物は油相に対して6.5%と多いものであった。

特開昭63-155156(8)

手 続 補 正 登 (自 発)

昭和62年10月26日

特許庁長官 小川邦夫 殿



更に塩酸洗浄及び水洗を行いトナー粒子を得た。  
平均粒径は12~13 $\mu$ であったが、5 $\mu$ 以下の粒  
子が2.5 体積%、25 $\mu$ 以上が6.3 体積%と粒径  
分布は広がった。

さらに実施例1と同様にして現像剤を調製し、  
リコーFT4060で画像出しを行ったところ、やや  
鮮明さに欠け、またカブリが認められた。

1. 事件の表示

特願昭61-303164号

2. 発明の名称

静電荷像現像用トナーの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(091) 花 王 株 式 会 社

4. 代 理 人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(6389) 弁 理 士 古 谷 肇

☎ (03) 563-7808 (代)

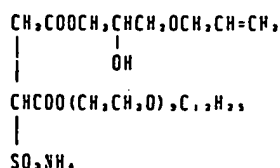
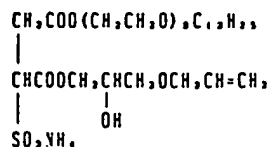
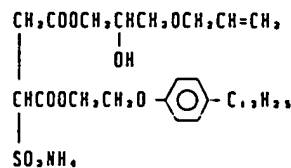
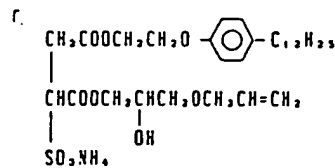
5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

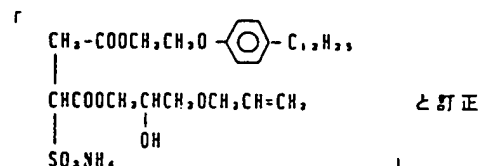
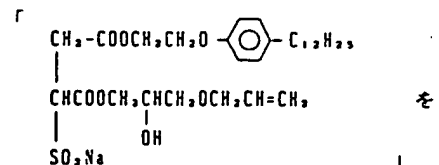
6. 補正の内容

(1) 明細書14頁下から12~11行間に以下の  
記載を挿入

出願人代理人 古 谷 肇



(1) 同21頁3~5行



## 手続補正書(自発)

昭和63年1月8日

特許庁長官 小川邦夫 殿

## 1. 事件の表示

特願昭61-303164号

## 2. 発明の名称

静電荷像現像用トナーの製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(091)花王株式会社

## 4. 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(6389)弁理士 古谷 肇

☎ (03) 663-7808 (代)

## 5. 補正の対象

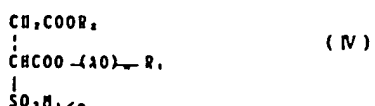
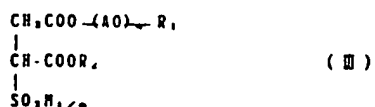
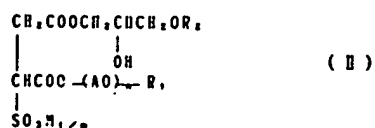
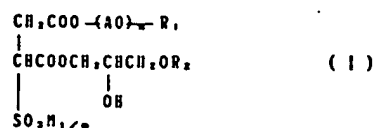
明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

(i) 特許請求の範囲を別紙の如く補正。

## 2. 特許請求の範囲

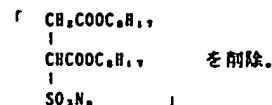
1. 少なくとも1種の重合性単量体中に帯電制御剤、着色剤を分散した後、水性媒体中で懸濁重合するに際して、懸濁剤として難水溶性のリン酸塩と、下記一般式(I)、(II)、(III)又は(IV)

(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1~36の直鎖または分岐

(i) 明細書9頁下から8行「正の数」の次に

「(但しR<sub>1</sub>が飽和の場合はnは1~100の正の数)」を挿入。

(2) 明細書14頁の上から2段目の化学式



(i) 明細書22頁6行~23頁6行の実施例2を削除。

(i) 明細書23頁7行「実施例3」を「実施例2」と訂正。

(i) 明細書24頁6行「実施例4」を「実施例3」と訂正。

(i) 明細書25頁の表1を以下の如く訂正。

表 1

	凝集物 (油相に対する%)	平均粒径 (μ)	粒径分布(体積%)	
			5μ以下	25μ以上
実施例1	0.15	11.5	0.8	0.1
実施例2	0.08	10.8	0.3	0.2
実施例3	0.23	11.2	0.5	0.4

のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、フェニル基又は炭素数1~24のアルキル基を有するアルキルフェニル基を、R<sub>1</sub>はアリル基、メタリル基又は炭素数1~12のアルキル基を、Aは炭素数2~4のアルキレン基を示し、nは0でない100の正の数(但しR<sub>1</sub>が飽和の場合はnは1~100の正の数)を示し、Mは1価または2価の陽イオンを、nはMのイオン価を示す。

で表わされるスルホコハク酸ジエステル塩の1種または2種以上の存在下で懸濁重合することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。